

[H27-4]

## MeV C<sub>60</sub> イオンを用いた透過型 SIMS における生体分子試料の損傷評価 Damage on a Biomolecular Sample in Transmission SIMS Using MeV C<sub>60</sub> Primary Ions

石井洋晶<sup>A)</sup>, 澤田純平<sup>A)</sup>, 中嶋薫<sup>#,A)</sup>, 鳴海一雅<sup>B)</sup>, 齋藤勇一<sup>B)</sup>, 木村健二<sup>A)</sup>

H. Ishii<sup>A)</sup>, J. Sawada<sup>A)</sup>, K. Nakajima<sup>#,A)</sup>, K. Narumi<sup>B)</sup>, Y. Saitoh<sup>B)</sup>, K. Kimura<sup>A)</sup>

<sup>A)</sup> Kyoto University

<sup>B)</sup> National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

### Abstract

The damage on a biomolecular sample in transmission SIMS using MeV C<sub>60</sub> primary ions was evaluated to compare the sensitivity of transmission SIMS with that of SIMS in the conventional reflection geometry using the same primary ions. The disappearance cross section and the sputtering yield of a phenylalanine sample bombarded with 6 MeV C<sub>60</sub><sup>+</sup> at the incident angle of 45° in the transmission geometry were about  $(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup> and  $3.0 \times 10^4$  molecules/C<sub>60</sub> ion, respectively. It was found that the transmission SIMS provides about six times higher sensitivity to phenylalanine molecules than SIMS in the reflection geometry when 6 MeV C<sub>60</sub> ions are used as primary ions.

**Keyword:** cluster ions, C<sub>60</sub>, SIMS, biomolecules

### 1. はじめに

生体試料などに含まれる有機分子の高感度分析の要求に対して、MeV 級の高速 C<sub>60</sub> イオンを一次イオンに用いた透過型 SIMS が有効な手法になる可能性がある。透過型 SIMS は、薄膜状の分析試料に対して、分析したい表面と反対側の表面から高速の一次イオンを照射し、下流側の表面から前方に放出される二次イオンの質量分析を行う。以前に当グループでは、窒化シリコン (SiN) の自己支持膜にフェニルアラニン真空蒸着法で堆積した試料に対して、5–6 MeV の C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオンを SiN 側から照射して透過型 SIMS を行った。フェニルアラニン側から同イオンを照射した場合に比べて、透過型 SIMS では低質量のフラグメントイオンの放出が減少し、無傷の分子イオンの収率が 2–10 倍に増大することが分かった<sup>[1]</sup>。この結果は、高速 C<sub>60</sub> イオンを用いた透過型 SIMS が有機分子を高感度で分析できる可能性を示唆している。しかし、実際に感度の向上が達成されているかを確かめるためには、一次イオン照射が標的分子に与える損傷、分子の消失断面積やスパッタリング収率を知る必要がある。そこで本研究では、高速 C<sub>60</sub> イオンを用いた透過型 SIMS において生体試料に与えられる損傷の定量的な評価を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 消失断面積の測定

SiN 自己支持膜 (厚さ 30 nm) の片面に真空蒸着法でフェニルアラニン (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, 分子量 165.19) を約 70 nm 堆積した薄膜試料を作製した。6 MeV の C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオンを SiN 側から入射角 45°で照射して、出射側の表面から前方に放出される正の二次イオンの質量分析を行い、図 1 に示すように質量スペクトルが積算照射量に対して変化する様子を観察した。

#### 2.2 スパッタリング収率の測定

同じく SiN 自己支持膜 (厚さ 30 nm) の片面に金

(平均厚さ約 2 nm)、フェニルアラニン (厚さ約 70 nm) を順に真空蒸着した試料を作製した。この試料に 6 MeV の C<sub>60</sub><sup>+</sup> イオンを SiN 側から入射角 45°で照射した後、残ったフェニルアラニン層の厚さをラザフォード後方散乱分光法 (RBS) で測定することで、透過型のイオン照射によるスパッタリング収率を求めた。

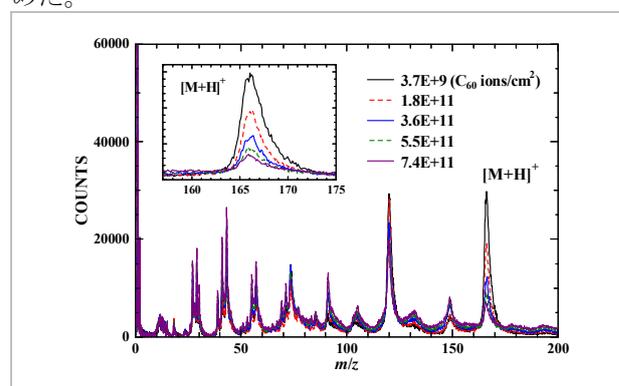


Figure 1. Transmission SIMS spectra after various fluence irradiation of 6 MeV C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 消失断面積

プロトン化したフェニルアラニン分子の収率 (分子イオン収率) が積算照射量に対して指数関数的に減少の様子が観察された。分子イオン収率の変化を指数関数でフィッティングすることにより、無傷の分子の消失断面積を求めた。実験の 45°照射の条件で、消失断面積は  $(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup> であった。この値は同じ試料をフェニルアラニン側から照射した場合の  $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup> に比べて大きかった。

#### 3.2 スパッタリング収率

RBS 分析で試料に埋め込んだ金のデルタ層の深さを測定することで、残ったフェニルアラニン層の厚さを求めた。優先スパッタリングによるフェニルア

## [H27-4]

ラニン層の組成変化の可能性を考慮せずに、スパッタリング収率を算出した。実験の 45°照射の条件で、スパッタリング収率は約  $3.0 \times 10^4$  分子/ $C_{60}$  ion であった。この値は同じ試料をフェニルアラニン側から照射した場合の約  $1.0 \times 10^5$  分子/ $C_{60}$  ion に比べて低かった。

### 3.3 フェニルアラニン分子の検出感度

以上の測定結果から、透過型 SIMS (SiN 支持膜側から  $C_{60}$  イオンを照射) によるフェニルアラニン分子の検出感度を計算し、通常の SIMS (フェニルアラニン側から  $C_{60}$  イオンを照射) の感度と比較した。図 2 に示すように、透過型 SIMS はスパッタ深さに対して感度が急速に低下するためダイナミック SIMS には向いていない。しかし、スタティック SIMS で必要な最表面近傍における感度に注目すると、透過型 SIMS の方が約 6 倍高い感度をもつことが分かった。

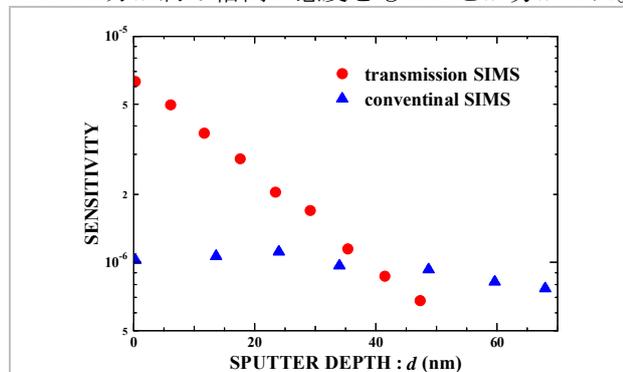


Figure 2. The sensitivity to a phenylalanine molecule achieved by transmission SIMS (red circles) and conventional SIMS (blue triangles) using 6 MeV  $C_{60}^+$  ions, respectively, as a function of the sputter depth.

## 参考文献

- [1] K. Nakajima, et al., "Transmission secondary ion mass spectrometry using 5 MeV  $C_{60}^+$  ions", Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 114103.